

蛋壳粉填充改性聚丙烯基木塑复合材料性能研究^{*}

聂恒凯 柳 峰 徐冬梅 刘琼琼 徐 进 程安阳

(徐州工业职业技术学院材料系,徐州 221140)

摘要 采用双螺杆挤出机制备了不同配方的聚丙烯(PP)/木粉/蛋壳粉复合材料(WPC),研究了蛋壳粉用量对WPC的拉伸强度、冲击强度、断裂伸长率、硬度、维卡软化温度、熔体流动速率(MFR)的影响。结果表明,随着蛋壳粉用量的增加,拉伸强度先增加后降低,冲击强度逐渐减小,硬度逐渐增加,断裂伸长率在蛋壳粉用量不大于15份时基本不变,20份时下降较大;随着蛋壳粉用量的增加,维卡软化温度先升高后略有降低,MFR先升高后降低;蛋壳粉用量为10份时,WPC的综合性能最佳。

关键词 聚丙烯 木粉 蛋壳粉 复合材料

禽蛋是全人类共同的优质动物性食品,随着禽蛋生产与消费的日益增加,其不可食用部分——蛋壳就大量产生。在一个千万人口的城市,若每人每天丢弃一个蛋壳,按通常蛋壳在全蛋质量中的比重计算,一年废弃蛋壳总质量将达28.5 kt,需5 700辆5 t大货车才能装运。目前,对蛋壳的应用开发多集中于食品行业,其在塑料中的应用还未见报道。蛋壳主要由无机物组成,占整个蛋壳的94%~97%,有机物占蛋壳的3%~6%。无机物中包括碳酸钙93%,碳酸镁1%、磷酸镁2.8%。有机物中含有蛋白质、多糖类及原卟啉色素等。笔者将蛋壳精磨制粉,用于填充改性聚丙烯(PP)基木塑复合材料,制得PP/木粉/蛋壳粉复合材料(WPC),研究蛋壳粉用量对WPC性能的影响^[1-3]。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: T30S,中石化青岛大炼油公司;
蛋壳粉:250 μm,自制;
聚乙烯接枝马来酸酐(PE-g-MAH):接枝率0.8%,南京华都科技实业有限公司;
硅烷偶联剂(KH-550):分析纯,江苏晨光偶联剂有限公司;
木粉:250 μm,邳州官湖板材厂;

乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC):6110M,扬子石化-巴斯夫有限责任公司。

1.2 设备及仪器

高速混合机:SHR-50型,张家港市亿利机械有限公司;

同向双螺杆挤出机:L/D=44,CTE35型,科倍隆(科亚)橡塑机械有限公司;

注塑机:CS-130/90型,常州华丰机械有限公

司;

真空干燥箱:DZF-6210型,上海贺德实验设备有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪:XNR-400C型,承德试验机有限责任公司;

邵氏D硬度计:V-SD型,英国C.V公司;

冲击试验机:GT-7045-MDL型,高铁科技股份有限公司;

拉力试验机:AI-7000LA型,高铁科技股份有限公司;

维卡软化温度测定仪:XWB-300F型,承德大华试验机有限公司;

料理机:JYL-C030型,九阳股份有限公司。

1.3 WPC的制备

将蛋壳加入料理机中反复精磨制成蛋壳粉,250 μm过筛备用。按表1配方先将木粉、蛋壳粉投入高速混合机中,100℃时高温除湿。3 min后从高速混合机加料口处投入KH-550,对木粉、蛋壳粉进行表面处理。1 min后将PP、PE-g-MAH、EVAC一起投入高速混合机,60℃时混合2 min后下料。

表1 WPC配方 份

原 料	配方1	配方2	配方3	配方4	配方5
PP	80	80	80	80	80
PE-g-MAH	20	20	20	20	20
木粉	40	40	40	40	40
蛋壳粉	0	5	10	15	20
EVAC	15	15	15	15	15
KH-550	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

在同向双螺杆挤出机中挤出造粒,挤出时从料斗到机头的各段温度设为150/160/165/165/170/

^{*} 江苏省教育厅高校科研成果产业化推进项目(JHZD08-24)

收稿日期:2011-03-31

180/180/170℃,螺杆转速为 50 r/min,挤出后造粒;将料粒在 100℃ 真空烘箱中干燥 4 h,用注塑机制备试样,注塑时料筒一段到喷嘴的温度设定为 175/185/180℃。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试;

简支梁冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试;

维卡软化温度按 GB/T 1633-2000 测试;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试。

2 结果与讨论

2.1 蛋壳粉用量对 WPC 力学性能的影响

图 1 为蛋壳粉用量对 WPC 拉伸强度、冲击强度的影响。由图 1 可以看出,随着蛋壳粉用量的增加,WPC 的拉伸强度先增加后降低,在蛋壳粉用量为 10 份时,WPC 的拉伸强度最大,为 24.81 MPa。图 1 表明,在基体受外力时,蛋壳粉中的刚性物质可有效承载外力,使 WPC 的拉伸强度增加。但当蛋壳粉的用量较大时,刚性粒子与基体界面缺陷会增多,容易引起应力集中,导致 WPC 拉伸强度下降^[4-6]。随着蛋壳粉用量的增加,WPC 的冲击强度不断下降,表明蛋壳粉对 WPC 无增韧作用。这是因为笔者制备的蛋壳粉粒径较大,不能很好地传递和分散应力,导致冲击强度降低。

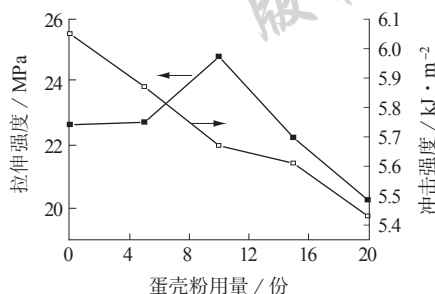


图1 蛋壳粉用量对 WPC 拉伸强度、冲击强度的影响

图 2 为蛋壳粉用量对 WPC 断裂伸长率、硬度的影响。由图 2 可以看出,在蛋壳粉用量不大于 15 份时,WPC 的断裂伸长率略有上升,变化趋势平稳,15

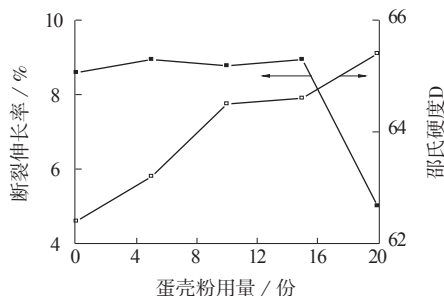


图2 蛋壳粉用量对 WPC 断裂伸长率、硬度的影响

份之后断裂伸长率急剧减小,在蛋壳粉用量为 20 份时断裂伸长率仅为 5.01%。数据表明,适量的蛋壳粉用量,不会降低 WPC 的断裂伸长率。随着蛋壳粉用量的增加,WPC 的硬度不断增加,这是因为蛋壳粉的主要成分为碳酸钙,刚性碳酸钙颗粒可使 WPC 的硬度增大。

2.2 蛋壳粉用量对 WPC 热性能的影响

图 3 为蛋壳粉用量对 WPC 维卡软化温度的影响。由图 3 可以看出,随着蛋壳粉用量的增加,WPC 维卡软化温度逐渐升高,当蛋壳粉用量为 20 份时又略有降低。从显微结构看,蛋壳中碳酸钙呈现不规则的多孔结构,这与化学合成碳酸钙的坚实片状结构有区别^[3]。这种多孔不规则结构可将气体封闭在无数微小非连通空间里,因此蛋壳粉对流传热的效率很低,其传热主要以热传导和热辐射形式存在。而碳酸钙和气体的热传导系数很小,所以在 WPC 中添加蛋壳粉后,其耐热性提高。

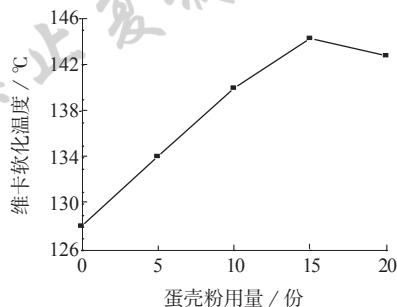


图3 蛋壳粉用量对 WPC 热性能的影响

2.3 蛋壳粉用量对 WPC 加工性能的影响

图 4 为蛋壳粉用量对 WPC 的 MFR 的影响。由图 4 可知,随着蛋壳粉用量的增加,WPC 的 MFR 先升高后降低。在蛋壳粉用量为 5 份时,MFR 为 1.65 g/10 min,蛋壳粉用量增加到 20 份时,WPC 的 MFR 与不加蛋壳粉时相同。说明蛋壳粉用量较少时,可以改善 WPC 的加工性能。WPC 的 MFR 升高是因为蛋壳的物理组成主要是真壳与壳内膜两部分。但由于蛋清粘附,打蛋后壳膜上包被着蛋清。壳膜与

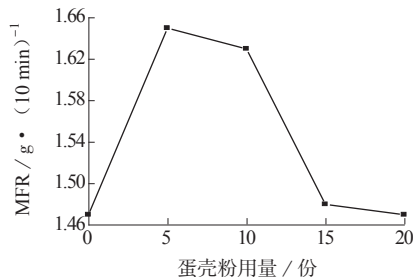


图4 蛋壳粉用量对 WPC 的 MFR 的影响

蛋清的蛋白质水解后会生成透明质酸、氨基酸等物质。这些物质在加工过程中会从树脂基体中析出,在 WPC 表面形成一层润滑油膜,可以降低 WPC 与加工设备之间的摩擦力,从而改进 WPC 的加工性能。但当蛋壳粉用量过大时,基体中较多的碳酸钙又会增大体系加工时的阻力,导致 WPC 的 MFR 降低。综合考虑,蛋壳粉用量为 10 份时,WPC 的综合性能最佳。

3 结论

(1) 随着蛋壳粉用量的增加,WPC 的拉伸强度先增加后降低,冲击强度逐渐减小,硬度逐渐增加,断裂伸长率在蛋壳粉用量不大于 15 份时基本不变,20 份时下降较大。

(2) 随着蛋壳粉用量的增加,WPC 的维卡软化温度升高后略有降低,MFR 先升高后降低。

(3) 蛋壳粉用量为 10 份时,WPC 的综合性能最佳。

参考文献

- [1] 杨理,闫清华,马孝泰,等.鸡蛋壳再资源化的开发及应用前景[J].农产品加工·学刊,2009,187(10):136-138.
- [2] 周艳华,冯美湖,蔡朝霞,等.对蛋壳膜中角蛋白与胶原蛋白的提取分离技术及功能多肽的概述[J].四川食品与发酵,2008,44(4):48-54.
- [3] 夏宁,迟玉杰,孙波,等.蛋壳粉的功能与利用[J].中国家禽,2007,29(4):51-53.
- [4] 聂恒凯,柳峰,徐冬梅,等.回收聚丙烯/木粉复合材料性能研究[J].工程塑料应用,2010,38(5):25-27.
- [5] 聂恒凯,柳峰,徐冬梅,等.回收聚丙烯/胶粉/木粉复合材料性能研究[J].现代塑料加工应用,2010,22(3):12-14.
- [6] Sun M L, Feng C Y, Wang Y. Comparative study of maleated polyolefins as compatibilizers for polyethylene/wood flour composites[J]. J Appl Polym Sci,2003,87(3):487-496.

PROPERTIES OF WPC BASED ON PP FILLED AND MODIFIED BY EGGSHELL POWDER

Nie Hengkai, Liu Feng, Xu Dongmei, Liu Qiongqiong, Xu Jin, Cheng Anyang

(Department of Material and Engineering, Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

ABSTRACT A series of polypropylene(PP)/wood flour/eggshell powder composites were prepared by two-screw extruder. The effects of the eggshell powder content on tensile strength, impact strength, elongation at break, hardness, vicat softening temperature, melt flow rate(MFR) of the wood plastic composites(WPC) were investigated. Results showed that with the increase of eggshell powder content, the tensile strength of WPC firstly increased and then failed, impact strength decreased and hardness increased gradually. Elongation at break was basically unchanged when the content of eggshell powder don't exceed 15 phr, and reached lowest value at 20 phr. Vicat softening temperature of the WPC firstly increased and then decreased slightly, MFR firstly increased and then decreased with the increase of eggshell powder content. The WPC had good comprehension properties when the content of eggshell powder was 10 phr.

KEYWORDS PP, wood flour, eggshell powder, composites

日本触媒公司将继续扩大 SAP 树脂产能

全球领先高吸水性树脂生产商之一——日本触媒公司总裁表示,为了满足世界市场高吸水性(SAP)树脂需求不断增长,公司还将继续再建 SAP 树脂和原料丙烯酸项目。亚洲将是扩建项目的首选地点,也不排除在亚洲以外地区新建项目。

2011 年 3 月底日本触媒将在印尼 Cilegon 新建一个丙烯酸厂,并将此前宣布的 SAP 树脂厂产能扩大两倍。将印尼 Cilegon SAP 树脂产能扩大至 9 万 t/a,丙烯酸原料产能扩大至 14 万 t/a,预计 2013 年 2 月完工,使日本触媒全球 SAP 生产能力将达到 56 万 t/a。目前该公司还在扩大液晶电视用薄膜原料 Acryviewa 专用树脂的扩能项目,计划使姬路 Acryviewa 树脂厂产能从目前的 6000 t/a 提高为 1 万 t/a。

到 2013 年 2 月,预计 SAP 树脂需求缺口将达到 10 万 t/a,到 2015 年还将新建产能 65 万 t/a,意味着目前项目建成后,还必须进一步扩建 SAP 树脂产能。(中化网)

达能在德国市场推出环保杯包装的 Activia 酸奶

达能已将其在德国市场的 Activia 酸奶包装换成来自植物而非石油的 Ingeo 塑料,这款全新的酸奶包装是达能、德国世界自然基金会及 Ingeo 的生产商 Nature Works 公司密切合作的创新产品。在海德堡的能源与环境研究所(IFEU)进行了一项生命周期的分析研究,显示使用 Ingeo 这种高科技创新材料与之前的包装材料相比,减少碳 25%,并减少使用 43% 的石化能源。达能是首家引领欧洲市场将酸奶产品的包装转为环保材料的公司。

根据达能 Activia 酸奶包装的转换量,Nature Works 公司计算了其每年可达到的环保效益,预计可节约的石化能源相当于 1.3 万个普通德国家庭一个月的用电量,可降低的温室气体排放量相当于一辆汽车行驶 1900 万 km 的二氧化碳排放量。达能这个项目将 80% 在德国销售的 Activia 产品改用了 Ingeo 材料包装,他们计划扩充使用 Ingeo 材料包装在剩余 20% 的 Activia 系列产品上,包括饮料、果浆酸奶,以及多杯型和大容量的产品包装。(慧聰网)